

## SUBSTITUTE FOR FORM PTO-1449

U.S. Department of Commerce Patent and Trademark Office

INFORMATION DISCLOSURE  
STATEMENT BY APPLICANT

(Use several sheets if necessary)



ATTY. DOCKET NO.

L8638.06106

SERIAL NO.

10/574,858

APPLICANT

Akira NAKANO, et al.

FILING DATE

April 6, 2006

GROUP

3748

## U.S. PATENT DOCUMENTS

| EXAMINER INITIAL | DOCUMENT NUMBER | DATE    | NAME     | CORRESPONDENT | DISCUSSED AND CITED IN SPEC? (IF SO, INSERT PAGE AND LINE NUMBER WHERE CITED) |
|------------------|-----------------|---------|----------|---------------|---|
|                  | 5,304,044       | 03/1991 | Wada     |               |   |
|                  | 2002/0193459    | 10/2001 | Haseyama | CN1400986     |   |
|                  |                 |         |          |               |   |
|                  |                 |         |          |               |   |
|                  |                 |         |          |               |   |

## FOREIGN PATENT DOCUMENTS

| DOCUMENT NUMBER | DATE   | COUNTRY | CORRESPONDENT  | TRANSLATION? | DISCUSSED AND CITED IN SPEC? (IF SO, INSERT PAGE AND LINE NUMBER WHERE CITED) |
|-----------------|--------|---------|----------------|--------------|---|
| 1400986         | 3/2003 | CN      | CN2002/0193459 |              |   |
|                 |        |         |                |              |   |
|                 |        |         |                |              |   |
|                 |        |         |                |              |   |
|                 |        |         |                |              |   |
|                 |        |         |                |              |   |
|                 |        |         |                |              |   |

## OTHER DOCUMENTS (Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, Etc.)

10/20/2008

DISCUSSED AND CITED IN SPEC? (IF SO, INSERT PAGE AND LINE NUMBER WHERE CITED)

|   |  |
|---|--|
| Chinese Office Action with English Translation thereof. |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |
|   |  |

EXAMINER: Initial if citation is considered, draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

(Form PTO-1449 (8-1))

/Francis Garcia/

10/20/2008

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /F.G./

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08J 9/12

B32B 5/18 B32B 27/40



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01804920.6

[43] 公开日 2003 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 1400986A

[22] 申请日 2001.10.11 [21] 申请号 01804920.6

[30] 优先权

[32] 2000.10.18 [33] JP [31] 318307/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/08942 2001.10.11

[87] 国际公布 WO02/32986 日 2002.4.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.12

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 长谷山龙二 桥场正彦 依田馨

西川茂雄 岛田阳子

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 5 页 说明书 59 页 附图 7 页

[54] 发明名称 热塑性聚氨酯弹性体组合物的泡沫体及其制备方法

## [57] 摘要

一种包括气体溶解步骤和冷却步骤的制备热塑性聚氨酯弹性体组合物的泡沫体的方法。所述气体溶解步骤为制备熔融的热塑性聚氨酯弹性体组合物(A)的步骤,所述组合物(A)包括热塑性聚氨酯弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2),其中(A-1)/(A-2)的质量比为20/80至99/1。所述气体溶解步骤包括往100质量份组合物(A)中加入0.1至30质量份二氧化碳(B),然后混合所得的体系以形成包含彼此相互混合的组合物(A)和二氧化碳(B)的熔融的热塑性聚氨酯弹性体组合物(C);所述冷却步骤为降低组合物(C)的温度的步骤。该方法可赋予泡沫体优异的柔软性、隔热性和表面外观,并且不产生空气污染或破坏臭氧层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种包含含热塑性聚氨酯树脂的组合物的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体, 所述含热塑性聚氨酯树脂的组合物含有 20%重量或更高的热塑性聚氨酯树脂, 所述泡沫体具有:
- 0.1 至 1,000 $\mu\text{m}$  的平均泡孔直径,  
10<sup>3</sup> 至 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> 的平均泡孔数目,  
1 至 100% 的永久伸长, 和  
0.03 至 1.10g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度。
2. 权利要求 1 所要求保护的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体, 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的熔点( $T_{m1}$ )和未发泡树脂的熔点( $T_{m2}$ )满足下式(1):
- $$T_{m1} - T_{m2} > 5^{\circ}\text{C} \quad (1).$$
3. 权利要求 1 或 2 所要求保护的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体, 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体中氯仿不可溶物的含量为 10%重量或更高。
4. 权利要求 1 至 3 中任一项所要求保护的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体, 其中经过氯仿萃取后所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的残余物为 20%重量或更高, 并且经过氯仿萃取后损失 5%重量的残余物的温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 或更高。
5. 一种制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的方法, 所述方法包括以下步骤:
- 往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B)并进行混合, 形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C), 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)包括聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2), 其中(A-1)/(A-2)的重量比为 20/80 至 99/1, 所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态

(气体溶解步骤); 和

降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合(C)的温度(冷却步骤)。

6. 一种制备聚氨酯基热塑性弹性体组合泡沫体的方法, 所述方法包括以下步骤:

往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合(A)中加入 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B)并进行混合, 形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合(C), 所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态(气体溶解步骤); 和

将由降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合(C)的温度的步骤(冷却步骤)得到的熔融聚氨酯基热塑性弹性体组合(C)装入或转移至一个压力控制在比所述冷却步骤低的空间, 以在所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合(C)中产生泡孔核, 然后在控制发泡比的同时进行发泡(发泡控制步骤)。

7. 权利要求 5 或 6 所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合泡沫体的方法, 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合(A)的熔体流动速率为 0.5 至 50g/10 分钟(根据 ASTM D-1238-65T 测定)。

8. 权利要求 5 至 7 中任一项所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合泡沫体的方法, 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合(A)包括聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和熔体流动速率为 0.01g/10 分钟或更高且小于 50g/10 分钟(根据 ASTM D-1238-65T 测定)的其它热塑性弹性体(A-2),

所述其它热塑性弹性体(A-2)的含量为每 100 重量份所述聚氨酯基热塑性弹性体组合(A)5 至 60 重量份。

9. 权利要求 5 至 8 中任一项所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合泡沫体的方法, 其中在所述气体溶解步骤中所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物的温度为 100 至 240℃, 在所述冷却步骤

中所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物的温度比所述气体溶解步骤中的温度低 10 至 100℃。

10. 权利要求 5 至 9 中任一项所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的方法，其中所述二氧化碳(B)的添加量为每 100 重量份所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)0.1 至 20 重量份。

11. 权利要求 5 至 10 中任一项所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的方法，其中所述二氧化碳(B)为超临界二氧化碳(B-1)。

12. 权利要求 5 至 11 中任一项所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的方法，其中在所述气体溶解步骤中添加二氧化碳的方法为将液态二氧化碳加入用于进料的泵中，同时保持为液态，

在通过泵将二氧化碳的进料压力保持在二氧化碳的临界压力(7.4MPa)至 40MPa 间的一个恒压下，通过所述泵将二氧化碳进料，然后将所述由泵进料的二氧化碳加热至二氧化碳的临界温度(31℃)或更高的温度而成为超临界二氧化碳，

随后将所述超临界二氧化碳加入到所述熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体化合物中。

13. 权利要求 5 至 12 中任一项所要求保护的制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的方法，其中所述聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)选自无定形聚合物、半结晶聚合物、液晶聚合物、热塑性聚合物和弹性体，各含有至少一种选自氨基甲酸酯键、脲键、硫代氨基甲酸酯键和硫脲键的价键。

14. 一种聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体，所述泡沫体具有：

- 25      0.1 至 1,000 $\mu\text{m}$  的平均泡孔直径，  
         10<sup>3</sup> 至 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> 的平均泡孔数目，  
         1 至 100% 的永久伸长，和  
         0.03 至 1.10g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度，

并且可通过以下步骤得到:

5 气体溶解步骤: 往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B), 形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C), 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)包括聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2), 其中(A-1)/(A-2)的重量比为 20/80 至 99/1, 所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态; 和

10 冷却步骤: 降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)的温度。

15 25. 一种聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体, 所述泡沫体具有:

0.1 至 1,000 $\mu\text{m}$  的平均泡孔直径,

$10^3$  至  $10^{16}/\text{cm}^3$  的平均泡孔数目,

15 1 至 100% 的永久伸长, 和

0.03 至 1.10g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度,

并且可通过以下步骤得到:

20 气体溶解步骤: 往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B), 形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C), 所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态;

冷却步骤: 降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)的温度; 和

25 发泡控制步骤: 将由所述气体溶解步骤和冷却步骤得到的熔融聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)装入或转移至一个压力控制在比所述冷却步骤低的空间, 以在所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)中产生泡孔核, 然后在控制发泡比的同时进行发泡。

16. 一种层压制品，所述层压制品包括权利要求 1 至 4、14 和 15 中任一项所要求保护的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体。

17. 一种模塑制品，所述模塑制品包括权利要求 1 至 4、14 和 15 中任一项所要求保护的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体。

## 热塑性聚氨酯弹性体组合物的泡沫体及其制备方法

## 5 技术领域

本发明涉及聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体、制备所述泡沫体的方法及其模塑制品或层压制品，更具体地讲，本发明涉及由特定的聚氨酯基热塑性弹性体、任选另一种热塑性弹性体和作为发泡剂的二氧化碳得到的具有稳定质量的聚氨酯基热塑性弹性体组合  
10 物泡沫体，制备所述泡沫体的方法及其模塑制品或层压制品。

## 背景技术

由聚氨酯和聚氯乙烯等组成的泡沫体已被用作具有优异的柔软性和减震特性的泡沫体，而由聚苯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等组成的  
15 泡沫体已被用作具有优异的热成型性的泡沫体。

制备聚乙烯泡沫体的方法描述在如日本专利公告 41-6278 号中。虽然采用该方法制得的泡沫体具有优异的热成型性(如真空模塑)，但存在不能提供柔软性和减震特性的问题。

作为制备热塑性聚氨酯泡沫体的方法，已知的有使用热分解发泡剂(如偶氮二酰胺)的化学发泡方法，该方法公开在日本专利公开第  
20 7-157588 号中。

但是在所述化学发泡方法中，热塑性聚氨酯发生部分分解并发泡破坏泡孔，并且难以制得具有高分子量的泡沫体。

因此，需要具有优异的永久伸长、滞后、泡孔均匀性和耐热性的泡沫体。还需要制备这种泡沫体的简单方法以及由所述泡沫体制得的模塑制品和层压制品。  
25

本发明的一个目的是提供具有优异的永久伸长、滞后、泡孔均匀性和耐热性的泡沫体，更具体地讲，提供由含热塑性聚氨酯的组

合物(包括由 100%的热塑性聚氨酯组成的组合物, 除另有声明外以下均称为热塑性聚氨酯组合物)得到的泡沫体。本发明的另一个目的是提供用于制备上述泡沫体的方法。本发明的还一个目的是提供上述泡沫体的模塑制品或层压制品。

- 5 本发明还提供一种容易发泡所述热塑性聚氨酯组合物的方法。

### 本发明公开

为了解决上述问题, 本发明人经过研究后发现由热塑性聚氨酯组合物得到的泡沫体具有优异的永久伸长、滞后、泡孔均匀性和耐  
10 热性。本发明人还发现当采用二氧化碳作为发泡剂对由特定的聚氨酯基热塑性弹性体和其它热塑性弹性体以任意的组成比混合组成的聚氨酯基热塑性弹性体组合物进行发泡时, 可容易地得到具有不同发泡比的热塑性聚氨酯泡沫体。

本发明如下所述。

- 15 本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体是由含 20%重量或更高的热塑性聚氨酯树脂的含热塑性聚氨酯树脂的组合物构成的发泡体, 该泡沫体具有:

0.1 至 1,000 $\mu\text{m}$  的平均泡孔直径,

10<sup>3</sup> 至 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> 的平均泡孔数目,

- 20 1 至 100%的永久伸长, 和

0.03 至 1.10 g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度。

优选聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的熔点( $T_{m1}$ )和未发泡树脂的熔点( $T_{m2}$ )满足下式(1):

$$T_{m1} - T_{m2} \geq 5^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

- 25 还优选在所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体中氯仿不可溶物的含量为 10%重量或更高。

还优选所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体经过氯仿萃取后的残余物为 20%重量或更高, 并且经过氯仿萃取后损失 5%重量的

残余物的温度为 180℃或更高。

制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的第一种方法包括以下步骤:

- 往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入  
5 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B)并进行混合, 形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C), 其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)包括聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2), 其中(A-1)/(A-2)的重量比为 20/80 至 99/1, 所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态(气体溶解步骤); 和

降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)的温度(冷却步骤)。

制备聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体的第二种方法包括以下步骤:

- 往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入  
15 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B)并进行混合, 形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C), 所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态(气体溶解步骤); 和

- 20 将由所述冷却步骤(降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)的温度的步骤)得到的熔融聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)装入或转移至一个压力控制在比所述冷却步骤低的空间, 以在所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)中产生泡孔核, 然后在控制发泡比下进行发泡(发泡控制步骤)。

- 25 优选所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)具有 0.5 至 50 g/10 分钟的熔体流动速率(根据 ASTM D-1238-65T 测定)。

还优选所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)包括聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和具有 0.01 g/10 分钟或更高和小于 50 g/10 分钟的熔

体流动速率(根据 ASTM D-1238-65T 测定)的其它热塑性弹性体(A-2), 所述其它热塑性弹性体(A-2)的含量为每 100 重量份所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)5 至 60 重量份。

5 优选在所述气体溶解步骤中的熔融聚氨酯基热塑性弹性体组合物的温度为 100 至 240℃, 在所述冷却步骤中的所述熔融聚氨酯基热塑性弹性体组合物的温度比所述气体溶解步骤中的温度低 10 至 100℃。

优选所述二氧化碳(B)的添加量为每 100 重量份所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)0.1 至 20 重量份。

10 优选所述二氧化碳(B)为超临界二氧化碳(B-1)。

优选在所述气体溶解步骤中添加二氧化碳的方法为将液态二氧化碳加入用于进料的泵等中, 同时保持为液态。在通过泵将二氧化碳的进料压力保持在二氧化碳的临界压力(7.4MPa)至 40MPa 间的一个恒压下, 通过所述泵将二氧化碳进料。然后将所述由泵进料的二  
15 氧化碳加热至二氧化碳的临界温度(31℃)或更高的温度而成为超临界二氧化碳。随后将所述超临界二氧化碳加入到所述熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体化合物中。

优选所述聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)选自无定形聚合物、半结晶聚合物、液晶聚合物、热塑性聚合物和弹性体, 各含有至少一种  
20 选自氨基甲酸酯键、脲键、硫代氨基甲酸酯键和硫脲键的价键。

本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体具有:

0.1 至 1,000μm 的平均泡孔直径,

$10^3$  至  $10^{16}/\text{cm}^3$  的平均泡孔数目,

1 至 100% 的永久伸长, 和

25 0.03 至 1.10 g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度,

并且可通过以下步骤得到:

气体溶解步骤: 往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B), 形成融融的聚氨酯

基热塑性弹性体组合物(C),其中所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)包括聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2),其中(A-1)/(A-2)的重量比为 20/80 至 99/1,所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态;和

冷却步骤:降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)的温度。

本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体具有:

0.1 至 1,000 $\mu$ m 的平均泡孔直径,

$10^3$  至  $10^{16}$ /cm<sup>3</sup> 的平均泡孔数目,

1 至 100%的永久伸长,和

0.03 至 1.10 g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度,

并且可通过以下步骤得到:

气体溶解步骤:往 100 重量份熔融态的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)中加入 0.1 至 30 重量份二氧化碳(B),形成熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C),所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)处于聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)和二氧化碳(B)的混合物的状态;

冷却步骤:降低所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)的温度;和

发泡控制步骤:将所述由气体溶解步骤和冷却步骤得到的熔融聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)装入或转移至一个压力控制在比所述冷却步骤低的空间,以在所述熔融的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(C)中产生泡孔核,然后在控制发泡比下进行发泡。

本发明的层压制品包含所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体。

本发明的模塑制品包含所述聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体。

本发明提供了高质量的聚氨酯基泡沫体, 所述泡沫体具有均匀分布在整个泡沫体中的大小均匀的细泡孔, 优异的表面状态和外观, 同时还具有优异的柔软性和机械性能。特别是使用二氧化碳可在没有使用氟氯烃和有机溶剂下以高产率顺利地形成所述泡沫体, 因此符合环境要求并且安全。

此外, 本发明使用热塑性树脂(如 TPU)作为原料提供具有优异的可回收利用性和较低的环境负担的聚氨酯基热塑性树脂材料。

由本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体制成的模塑制品等具有较轻的重量、优异的柔软性、隔热性和表面外观, 可适用于各种领域, 如用于汽车、其它交通工具和船只的内部构件; 减震材料; 隔热材料; 建筑结构(如房屋)的内部构件。本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体还适用于层压制品。

#### 附图概述

图 1 图示了本发明用于制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法的一个例子的结构;

图 2 图示了本发明用于制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法的另一个例子的结构;

图 3 图示了本发明用于制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法的再一个例子的结构;

图 4 图示了本发明用于制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法的再一个例子的结构;

图 5 图示了本发明用于制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法的再一个例子的结构;

图 6 图示了本发明用于制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法的再一个例子的结构; 和

图 7 图示了由本发明的制备聚氨酯基热塑性弹性泡沫体的方法连续制备发泡板材的方法的一个例子的结构。

在附图中参考编号(1)至(31)表示以下各项。

符号的说明

- |    |      |          |
|----|------|----------|
|    | (1)  | 树脂塑料料筒   |
|    | (2)  | 注射机      |
| 5  | (3)  | 模具       |
|    | (4)  | 液态二氧化碳钢瓶 |
|    | (5)  | 计量泵      |
|    | (6)  | 致冷剂循环器   |
|    | (7)  | 调压器      |
| 10 | (8)  | 加热器      |
|    | (9)  | 流量计      |
|    | (10) | 开关阀      |
|    | (11) | 注料塞柱     |
|    | (12) | 注嘴接头     |
| 15 | (13) | 树脂储料缸活塞  |
|    | (14) | 树脂储料缸    |
|    | (15) | 同轴螺杆型注塑机 |
|    | (16) | 料斗       |
|    | (17) | 螺杆       |
| 20 | (18) | 气罐       |
|    | (19) | 压力控制阀    |
|    | (20) | 开关阀      |
|    | (21) | 第一挤出机    |
|    | (22) | 第二挤出机    |
| 25 | (23) | 连接短管     |
|    | (24) | 模头       |
|    | (25) | 泡沫体      |
|    | (26) | 料斗       |

- (27) 螺杆  
(28) 冷却器  
(29) 圆口模头  
(30) 发泡板材  
5 (31) 水冷却模芯

# 实施本发明的最佳方式

本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体是由含 20%重量或更高的热塑性聚氨酯树脂的含热塑性聚氨酯树脂组合物(以下有时称为“含热塑性聚氨酯树脂的组合物”)构成的泡沫体, 该泡沫体具

- 有:  
0.1 至 1,000 $\mu$ m 的平均泡孔直径,  
10<sup>3</sup> 至 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> 的平均泡孔数目,  
1 至 100% 的永久伸长, 和  
15 0.03 至 1.10 g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度。

所述泡沫体通过例如向热塑性聚氨酯树脂中加入根据需要的其他热塑性树脂, 熔融, 与超临界二氧化碳气体混合, 发泡而得到。

首先描述所述泡沫体。

## 20 [由含热塑性聚氨酯树脂的组合物得到的泡沫体]

本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物泡沫体(以下有时称为“泡沫体”)是由含 20%重量或更高的热塑性聚氨酯树脂的含热塑性聚氨酯树脂的组合物构成的泡沫体, 该泡沫体具有:

- 0.1 至 1,000 $\mu$ m 的平均泡孔直径,  
25 10<sup>3</sup> 至 10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup> 的平均泡孔数目,  
1 至 100% 的永久伸长, 和  
0.03 至 1.10 g/cm<sup>3</sup> 的堆积密度。

优选所述平均泡孔直径为 0.1 至 200 $\mu$ m、更优选 0.1 至 100 $\mu$ m。

优选所述平均泡孔数目为  $10^4$  至  $10^{16}/\text{cm}^3$ 、更优选  $10^5$  至  $10^{16}/\text{cm}^3$ 。

优选所述永久伸长为 1 至 60%、更优选 1 至 50%。

优选所述堆积密度为  $0.03$  至  $1.0 \text{ g/cm}^3$ 、更优选  $0.03$  至  $0.9 \text{ g/cm}^3$ 。

优选本发明的泡沫体满足由下式(1)表示的泡沫体的熔点( $T_{m1}$ )和未发泡树脂的熔点( $T_{m2}$ )的关系:

$$T_{m1} - T_{m2} > 5^\circ\text{C} \quad (1)$$

优选( $T_{m1} - T_{m2}$ )的差为  $10^\circ\text{C}$  或更高、更优选  $15^\circ\text{C}$  或更高。

没有发泡的组合物的熔点是指与所述含 20%重量或更高的热塑性聚氨酯树脂的含热塑性聚氨酯树脂组合物相同、但在固化时没有进行发泡所得到的树脂组合物的融点。

还优选本发明的泡沫体含有 10%重量或更高、更优选 20%重量或更高、更加优选 50%重量或更高的氯仿不可溶物。

还优选经过氯仿萃取后本发明的泡沫体的残余物为 20%重量或更高、更加优选 50%重量或更高, 并且经过氯仿萃取后损失 5%重量的残余物的温度为  $180^\circ\text{C}$  或更高、更加优选  $240^\circ\text{C}$  或更高。

所述泡沫体的“氯仿不可溶物”为以下描述的“氯仿中不可溶部分”(凝胶含量)的同义词。

所述“经过氯仿萃取后的残余物”是指在氯仿中的不可溶部分, 并且不能通过 300 目的筛。

所述经过氯仿萃取后损失 5%重量的残余物的温度是通过所述氯仿不可溶物进行 TG-DTA 分析确定的温度。

优选本发明的泡沫体具有  $0.01$  至  $50 \text{ g/10 分钟}$ 、更优选  $0.1$  至  $40 \text{ g/10 分钟}$  的 MFR(熔体流动速率)。为了测定泡沫体 MFR, 将其切成最宽为 3mm 或以下, 装入料筒中并保留 6 分钟, 在气体从所述料筒中释放出来后进行分析。

优选本发明的泡沫体具有  $5 \text{ J/g}$  或更高、更优选  $8 \text{ J/g}$  或更高的结晶热。

当要求本发明的泡沫体具有某些性能如耐溶剂性、耐热性和永

久伸长时, 优选所述泡沫体含有占其总重量 0.01mmol/g 或更多、更优选 0.1mmol/g 或更多的脲基甲酸酯键。

当要求本发明的泡沫体具有某些性能如耐水性、耐溶剂性、耐热性等时, 优选所述泡沫体含有占其总重量 0.1 mmol/g 或更少、更优选 0.05 mmol/g 或更少的脲键。

### [热塑性聚氨酯树脂]

用于本发明的热塑性聚氨酯树脂可通过在所需的添加剂存在下, 使用于制备普通的热塑性聚氨酯树脂的有机聚异氰酸酯化合物与具有活性氢的化合物反应制得。优选所述具有活性氢的化合物为多元醇或含多元醇作为主要成分的化合物。这些物质可单独使用或组合使用。

本发明的聚氨酯基热塑性组合物泡沫体通过发泡所述含热塑性聚氨酯树脂的组合物制得, 所述含热塑性聚氨酯树脂的组合物含有至少一种热塑性聚氨酯树脂, 并且需要时可含有除所述含热塑性聚氨酯树脂的组合物外的热塑性树脂。

所述含热塑性聚氨酯树脂的组合物最好含有 20 至 100%重量、优选 20 至 99%重量、更优选 40 至 95%重量、更加优选 50 至 90%重量的热塑性聚氨酯树脂, 基于所述热塑性聚氨酯树脂和另一种热塑性树脂的总重量计算。

所述聚氨酯基热塑性聚氨酯树脂和其它热塑性弹性体是发泡方法 1 中的必须成分, 而在发泡方法 2 中所述其它热塑性弹性体为任选的成分, 这将在以下描述。因此, 将 20 至 100%重量的上述热塑性聚氨酯树脂应用于发泡方法 2 和将剩余的应用于发泡方法 1 和 2。

优选所述热塑性聚氨酯树脂的熔体流动速率(根据 ASTM D-1238-65T 测定)为 0.5 至 50 g/10 分钟、更优选 0.5 至 20 g/10 分钟、更加优选 0.5 至 10 g/10 分钟。

在这些热塑性聚氨酯树脂中优选聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)。

优选其它热塑性弹性体(A-2)为所述其它热塑性树脂。

除了所述含热塑性聚氨酯树脂的组合物外,可按照要求掺入一种或多种添加剂(如软化剂)。

因此,优选的用于本发明的含热塑性聚氨酯树脂的组合物为含  
5 聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2)(需要时)的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)。

因此,优选还用于所述第二种方法的聚氨酯基热塑性弹性体组  
合物(A)具有 0.5 至 50 g/10 分钟、更优选 0.5 至 20 g/10 分钟、更加优  
选 0.5 至 10 g/10 分钟的熔体流动速率(根据 ASTM D-1238-65T 测定)。

10 所述用于第二种方法的聚氨酯基热塑性弹性体可单独使用或组合使用。

接下来将对聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2)进行描述。

15 <聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)>

聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)为通过聚氨酯反应合成的树脂,其中异氰酸酯化合物与具有活性氢的化合物(如多元醇)反应,任选存在增链剂或另外的添加剂。聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)可在制备泡沫体时或之前制得,或是作为商品购得。

20 所述异氰酸酯化合物包括具有 6 至 20 个碳原子(不包括在 NCO 基团中的碳原子)的芳族二异氰酸酯、具有 2 至 18 个碳原子的脂族二异氰酸酯、具有 4 至 15 个碳原子的脂环族二异氰酸酯、具有 4 至 15 个碳原子的芳族脂族二异氰酸酯和其改性物质(如含氨基甲酸酯基团、碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、脲基、缩二脲基团、urethodione  
25 基团、urethoimine 基团、异氰尿酸酯基团和噁唑烷酮基团的改性物)。

更具体地讲,所述异氰酸酯化合物包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、己二异氰酸酯、二环甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、降冰片烷二

甲基异氰酸酯等。

具有活性氢的化合物包括多元醇化合物、多元胺化合物等。

多元醇化合物的具体例子包括酯基、己二酸酯基、醚基、内酯基和碳酸酯基化合物。

5 增链剂包括低分子量二醇、亚烷基二胺等。

酯基和己二酸酯基多元醇化合物包括由多元醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇、丁烯二醇、己二醇、戊二醇、新戊二醇或戊二醇)和二元酸(己二酸、癸二酸、壬二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、马来酸、芳族羧酸等)的缩合反应制得的化合物。

10 醚基多元醇化合物包括例如聚乙二醇、聚亚丙基醚乙二醇、聚四亚甲基醚乙二醇、聚六亚甲基醚乙二醇等。

内酯基多元醇包括聚己内酯二醇、聚丙内酯二醇、聚戊内酯二醇等。

15 碳酸酯基多元醇包括通过多元醇(如乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、辛二醇、壬二醇等)与如碳酸二亚乙酯或碳酸二亚丙酯的化合物的脱醇化反应得到的化合物。

#### [商品聚氨酯基热塑性弹性体]

20 商品聚氨酯基热塑性弹性体包括如 Pellethane2103 系列(PTMG 醚型)、2102 系列(己酸酯型)、2355 系列(聚酯己二酸酯型)和 2363 系列(PTMG 醚型)(Dow Chemical 的商品名); Resamine P-1000 和 P-7000 系列(己二酸酯型酯类)、P-2000 系列(醚类)、P-4000 系列(己内酯类)和 P-800 系列(碳酸酯类)(Dainichiseika Color and Chemicals 的商品名); Pandex T 系列(DIC Bayer Polymer 的商品名); Miractone E 和 P 类型(Nippon Miractone 的商品名); Estolan(Takeda Burdaysh Urethane 的商品名); 和 Morcene(Morton 的商品名)。以下有时将它们称为热塑性聚氨酯弹性体(TPU)。

25 在这些聚氨酯基热塑性弹性体中更优选所述己二酸酯基树脂，

因为它们可含浸大量的发泡剂并将发泡压力控制在较低的水平。更优选 TPU 具有 80(肖氏 A)或更低的树脂硬度,因为它们可在大约常压的发泡压力下处理。

5 优选这些聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)具有 0.5 至 50 g/10 分钟、更优选 0.5 至 20 g/10 分钟、更加优选 0.5 至 10 g/10 分钟的熔体流动速率。所述熔体流动速率根据 ASTM D-1238-65T 测定。

[其它热塑性弹性体(A-2)]

10 当要求改进如永久伸长、耐热性、熔融拉伸和耐溶剂性、耐水性等中的至少一种性能时,优选所述聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)与其它热塑性弹性体(A-2)组合使用。提高熔体拉伸强度导致制得具有高发泡比的泡沫体,当要求低密度的泡沫体时这是需要的,因为可容易地得到这种产物。

15 优选所述其它热塑性弹性体(A-2)具有 0.01 至小于 50 g/10 分钟、更优选 0.1 至 20 g/10 分钟、更加优选 0.2 至 20 g/10 分钟的熔体流动速率。

所述熔体流动速率根据 ASTM D-1238-65T 测定。

20 聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)和其它热塑性弹性体(A-2)的重量比(A-1)/(A-2)比,以(A-1)和(A-2)总量为 100,对于发泡方法 2 优选为 20/80 至 100/0,对于发泡方法 1 和 2 优选 20/80 至 99/1、更优选 40/60 至 95/5、更加优选 50/50 至 90/10。

当其它热塑性弹性体(A-2)以上述比例使用时,赋予所述泡沫体优异的发泡比。

25 当需要时,用于本发明的聚氨酯基热塑性弹性体组合物(A)可含有 50%重量或更多的热塑性聚氨酯弹性体作为除所述聚氨酯基热塑性弹性体(A-1)外的其它热塑性弹性体(A-2)。

用于本发明的其它热塑性弹性体(A-2)包括苯乙烯基树脂(聚苯乙烯、丁二烯/苯乙烯共聚物、丙烯腈/苯乙烯共聚物、丙烯腈/丁二烯/

苯乙烯共聚物等)、ABS 树脂、聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯树脂、乙烯/丙烯酸乙酯树脂、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚丁烯、聚碳酸酯、聚缩醛、聚芳撑硫醚、聚苯硫醚、聚苯醚(polyphenylene ether)、聚苯醚(polyphenylene oxide)、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酯树脂(如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯)、生物可降解的聚酯树脂(如羧基羧酸的缩合化合物(如聚乳酸), 或二醇和二羧酸的缩合化合物(如聚琥珀酸丁二醇酯))、聚酯弹性体(TPEE)、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙二酰脲、氟树脂、聚砜、聚醚砜、多芳基化合物、聚醚醚酮和液晶聚合物。

10 它们可单独使用或组合使用。

在这些其它热塑性弹性体(A-2)中, 当与烯烃基热塑性弹性体组合使用时, 更优选为包括聚异丁烯、丁基橡胶、丙烯/乙烯无规共聚物和丙烯/1-丁烯无规共聚物(各含有 70%摩尔或更多的丙烯)的物质, 特别是非交联的橡胶状物质, 所述非交联橡胶状物质为能够与交联剂混合并且在加热下捏合时难以发生交联而降低流动性的橡胶状物质。

20 在这些物质中更加优选聚异丁烯和丁基橡胶, 这是由于它们所具有的功能和处理性的缘故。特别优选聚异丁烯和丁基橡胶具有 80 或更低的门尼粘度[ML<sub>1+4</sub>(100℃)], 这是因为它们可改进烯烃基热塑性弹性体的流动性。

当使用所述其它热塑性聚氨酯弹性体(A-2)时, 可以以每 100 重量份所述聚氨酯基热塑性弹性体组合(A) 5 至 60 重量份、优选 5 至 30 重量份的量使用。

25 [其它添加剂]

在本发明中, 根据目的或用途可任选使用软化剂(D)、增塑剂、蜡、分散剂、增容剂、交联剂、交联助剂、加工油、防粘剂、颜料、抗老化稳定剂、抗氧化剂、填料、纤维增强剂、着色剂、结晶促进